

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

---

Кафедра физической химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИКУМУ  
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть I

Для студентов химического факультета

Казань

2005

Составители:

Манапова Л.З., Новиков В.Б.

Методические разработки к практикуму по физической химии. Часть I.

Для студентов химического факультета. - Казань: КГУ, 2005. 25 с.

Научный редактор Б.Н.Соломонов

© Казанский государственный  
университет, 2005 г.

© Манапова Л.З., Новиков В.Б.  
2005 г.

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: первый закон термодинамики. Термохимия. Закон Гесса и его следствия. Теплоемкость. Закон Кирхгофа. Калориметрия. Термометр Бекмана и обращение с ним.

Процесс, теплоту которого определяют, проводят в специально сконструированном приборе - калориметре и наблюдают вызванное этим процессом изменение какого-либо свойства калориметра - чаще всего температуры (иногда объема или давления).

Конструкции калориметров очень разнообразны и зависят от особенностей изучаемого процесса (его длительности, величины теплового эффекта, температуры и необходимой точности измерения).

В простейших случаях калориметр представляет собой сосуд Дюара или тонкостенный металлический стакан, наполненный жидкостью (обычно водой) и снабженный мешалкой и термометром. Другие детали калориметра определяются особенностями процесса, для изучения которого он предназначен. Проводя в таком калориметре процесс, тепловой эффект которого надлежит измерить, наблюдают вызванное им изменение температуры калориметра.

В калориметрических записях принято величине  $Q$  приписывать знак «+» в тех случаях, когда температура калориметра увеличивается. Это наблюдается тогда, когда в калориметре проводят какой-либо процесс, связанный с уменьшением внутренней энергии или энтальпии участвующих в нем тел (остывание нагретого тела, экзотермическая реакция и т.п.).

В противоположных случаях (уменьшение температуры калориметра) величине  $Q$  приписывают знак «-». Таким образом, когда результаты калориметрических измерений хотят выразить как изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) или энтальпии ( $\Delta H$ ) процесса, проведенного в калориметре, величину  $Q$  (тепло, полученное калориметром в исследуемом процессе) следует брать с обратным знаком.

В калориметрии обычно определяется не абсолютная температура, а лишь разность температур ( $\Delta t$ ).

Для этой цели служит метастатический термометр, известный под названием термометра Бекмана. Его особенностью является наличие в верхней части термометра дополнительного резервуара, в который при желании может быть переведена часть ртути из основного резервуара. Это дает возможность использовать один и тот же термометр для проведения измерений в разных интервалах температур. Шкала такого термометра

охватывает интервал температур в  $5-6^{\circ}$  и разделена на деления, соответствующие  $0,01^{\circ}$ . Разумеется, при различных наполнениях ртутью основного резервуара термометра  $1^{\circ}$  шкалы его будет отвечать различным интервалам температуры. Таким образом, следует помнить, что шкала такого термометра имеет лишь условный характер, и для перевода разности температур, отмеченной по термометру, к действительному значению разности температур необходимо ввести поправку на так называемое «значение градуса». Эта поправка обычно дается в паспорте термометра для различных интервалов температур (т.е. для различных наполнений ртутью резервуара).

Настройка метастатического термометра, шкала которого охватывает  $5^{\circ}$ , на нужный диапазон температур производится следующим образом. Предположим, требуется применить термометр в интервале температур  $20 - 25^{\circ}$ , т.е. нуль шкалы термометра должен соответствовать  $20^{\circ}$  С. Держа термометр в руках в наклонном положении (главный резервуар должен быть выше дополнительного) и слегка постукивая по нему пальцем (для преодоления трения ртути о стенки капилляра), добиваются того, чтобы ртуть начала перетекать из главного резервуара в дополнительный. Затем, повернув термометр главным резервуаром вверх и слегка встряхивая его, заставляют ртуть, находившуюся ранее в дополнительном резервуаре, соединиться с ртутью, выступающей из капилляра; затем осторожно, не встряхивая термометра, переводят его в нормальное положение (главным резервуаром вниз) и переносят в ванну (стакан с водой, имеющий температуру на  $6^{\circ}$  выше заданной, т.е. в нашем случае  $26^{\circ}$  С). Эта операция должна быть проделана так осторожно, чтобы столбик ртути в дополнительном резервуаре не разрывался. Выждав некоторое время, необходимое для выравнивания температур термометра и ванны, резко встряхивают термометр и заставляют ртуть, находящуюся в дополнительном резервуаре, упасть на дно. После этого термометр вынимают из ванны и дают охладиться, - держа в вертикальном положении, чтобы избежать возможности соединения ртути, находящейся в главном резервуаре, с ртутью, оставленной в дополнительном резервуаре. Какой именно температуре соответствует теперь метка «0» термометра, определяется сравнением его с проверенным термометром.

В ходе калориметрического опыта, проводимого в изотермическом калориметре, происходит теплообмен с окружающей средой, следствием чего являются тепловые потери в окружающую среду. Определить действительное значение  $\Delta t$  по данным, полученным в результате калориметрического опыта можно двумя способами: аналитическим и графическим.

В нашем практикуме принят графический метод определения  $\Delta t$ , как более простой, по надежности не уступающий аналитическому.

## **ПОСТОЯННАЯ КАЛОРИМЕТРА (W)**

Все части калориметра, между которыми происходит распределение выделяющегося или поглощаемого тепла (калориметрический сосуд, жидкость, другие части калориметра), объединяют названием «калориметрическая система».

Тепловым значением калориметрической системы (W) называется количество теплоты, необходимое для нагревания всех частей калориметра на  $1^{\circ}\text{C}$ . Если измерение температуры производится в градусах Международной температурной шкалы, то понятие «тепловое значение» и «теплоемкость» калориметра совпадают. Однако сохранение термина «тепловое значение» является целесообразным потому, что измерение температуры в калориметре часто происходит в так называемых «условных градусах».

Температура пространства, окружающего калориметр, должна быть определенной и возможно близкой к температуре калориметра; скорость вращения мешалки должна быть постоянной в течение опыта, испарение калориметрической жидкости - по возможности уменьшено.

### ***Работа 1. Определение постоянной калориметра***

В предлагаемых ниже работах применяется открытый калориметр. Его преимуществом является простота, недостатком - влияние колебаний температуры комнаты в течение опыта на точность результата.

Температура опыта при работе с открытым калориметром определяется температурой комнаты в момент опыта.

Постоянная калориметра или теплоемкость калориметра определяется по известной теплоте растворения KCl. Для этого чистый и высушенный KCl предварительно тщательно растирают в ступке. Количество соли вычисляется с учетом заданной конечной концентрации раствора (1 моль KCl к 400 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) и взвешивается с точностью до 0,0002 г. Для опытов следует пользоваться дистиллированной водой, отмеряя ее мерным цилиндром. Количество воды определяется размером калориметра - уровень воды должен быть ниже края сосуда на 2-3 см. Воду вливают во внутренний стакан калориметра (необходимо, чтобы температура воды в калориметре отличалась от температуры комнаты не более, чем на  $1,0^{\circ}\text{C}$ ), вставляют мешалку, патрон с веществом, «пустой сосуд смешивания» и термометр Бекмана; пускают в ход мешалку и ожидают 15 - 20 мин. для

того, чтобы все части калориметра приняли одинаковую температуру. За это время следует установить определенную скорость мешалки и проверить ее. При движении мешалка не должна касаться частей калориметра и термометра. Затем, пользуясь лупой, производят измерение температуры калориметра через равные промежутки времени (30 сек). Время отмеряется по секундомеру. Чтобы ослабить действие капиллярных сил, препятствующих равномерному движению мениска ртути в узком капилляре термометра, необходимо за 3 - 5 сек до каждого отсчета постукивать по термометру (осторожно!) легкой деревянной палочкой с надетой на ее конец мягкой каучуковой трубкой.

Первые 11 отсчетов температуры составляют так называемый «начальный» период опыта. Его назначение - измерить «ход» температуры калориметра, т.е. изменение его температуры со временем до начала теплового процесса в калориметре. Этот «ход» должен быть постоянен, т.е. разность между последовательными отсчетами не должна различаться более, чем 0,001 - 0,002°. В случае непостоянства хода температуры опыт следует прекратить и обнаружить причину, вызывающую это непостоянство.

В момент 11 отсчета всыпают в калориметр навеску KCl. С этого момента начинается главный период, в котором, как и в начальном периоде, продолжают проводить отсчеты температуры калориметра через каждые 30 сек.

Главный период обычно длится 3-4 мин. Большая продолжительность опыта указывает или на плохое размешивание раствора, или на недостаточное измельчение соли.

Главный период опыта следует считать законченным, когда изменение температуры со временем становится постоянным. После этого производят еще 10 - 20 отсчетов температуры, составляющих так называемый «конечный» период опыта.

Тепловое значение калориметра (W) вычисляется по формуле:

$$W = \frac{Q \cdot m}{\Delta t \cdot M}, \quad (1)$$

где Q - мольная интегральная теплота растворения соли при данной температуре (эта величина находится из таблицы 1); m - навеска KCl, взятая для растворения;  $\Delta t$  - изменение температуры калориметра, найденное графическим методом; M - молекулярный вес KCl.

Для нахождения  $\Delta t$  на миллиметровой бумаге в масштабе 1 мин - 1 см на оси абсцисс откладывается время ( $\tau$ ), а на оси ординат - температура; выбор масштаба зависит от величины  $\Delta t$  (рис.1). На графике отрезок АВ соответствует начальному периоду, ВС - главному, CD - конечному. Чтобы определить действительное изменение температуры  $\Delta t$ , не искаженное

тепловым обменом, происходящим в течение главного периода, продолжают линии АВ и CD до пересечения с вертикальной прямой EF, лежащей между В и С. Положение линии EF находится построением: точки М и N - температуры, соответственно, начала и конца главного периода, а точка К на оси ординат равноудалена от М и N. Через точку L, найденную пересечением кривой ВС и прямой КР, проводят вертикальную прямую. Отрезок EF и будет действительным значением изменения температуры системы, т.е. таким изменением, которое сопровождало бы исследуемый процесс в условиях, исключающих потери тепла в окружающую среду.

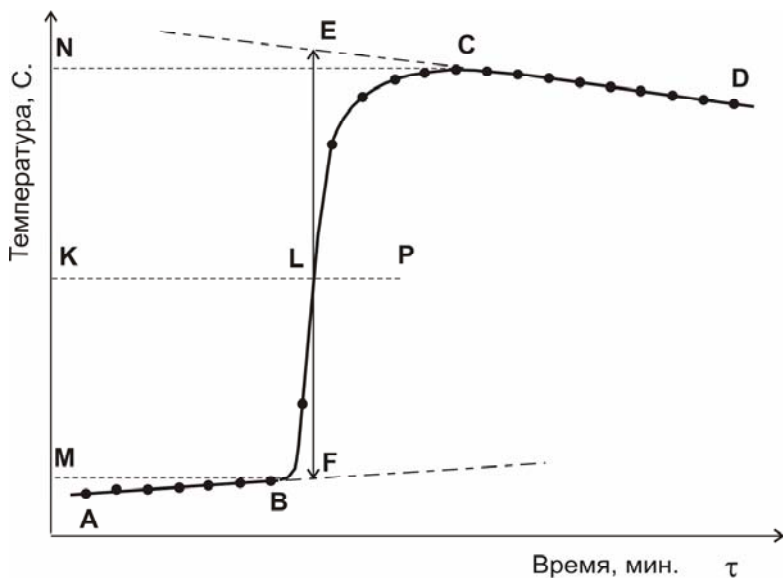


Рис. 1. Определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта

Крутизна линии ВС зависит от характера и условий протекания (например, размешивания) исследуемого теплового процесса; крутизна наклона линий АВ и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при выполнении последующих опытов.

Точность определения и вычисления изменения температуры теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

## **Работа 2. Определение теплоты нейтрализации**

Не выливая раствор, который использовался при определении постоянной калориметра, в одно колено «сосуда смешивания» вливают 5 мл 5н HCl, в другое - 5 мл NaOH; пускают в ход мешалку и ожидают 15-20 мин. для того, чтобы все части калориметра приняли одинаковую температуру. Затем производят измерения температуры калориметра через равные промежутки времени (30 сек). При постоянном ходе изменения температуры после 10 отсчетов проводят процесс смешивания кислоты со щелочью с помощью груши, нагнетая и отсасывая воздух в сосуд. Благодаря этому достигается хорошее смешение растворов. Эту операцию необходимо проводить быстро, но осторожно, чтобы раствор не вылился из «сосуда смешивания». Отсчеты температуры продолжают проводить, не прекращая, через каждые 30 сек (не менее 20 замеров после смешения кислоты со щелочью). По окончании опыта находят изменение температуры графическим методом.

Теплота нейтрализации определяется по формуле:

$$q_n = (W + mC) \Delta t, \quad (2)$$

где: W - теплоемкость калориметра, в Дж/гр.; m - масса кислоты и щелочи в гр.; C - удельная теплоемкость раствора соли, полученной после нейтрализации (таблица 3).

$$m = V_1 d_1 + V_2 d_2$$

V<sub>1</sub> - объем кислоты в мл; V<sub>2</sub> - объем щелочи в мл; d<sub>1</sub> - плотность кислоты; d<sub>2</sub> - плотность щелочи. Результат пересчитывают на 1 г/моль.

## **Работа 3. Определение теплоты гидратации**

Для определения теплоты гидратации находят теплоту растворения безводной соли и теплоту растворения кристаллогидрата.

Берется 10 г кристаллогидрата и определяется изменение температуры в процессе его растворения в той же последовательности, как это делалось при определении W (работа 1).

Для определения теплоты растворения безводной соли берется ее навеска, чтобы концентрация раствора была такой же, как и в предыдущем опыте (необходимо учесть кристаллизационную воду).

При определении теплоты растворения можно пользоваться определенным ранее значением W только при условии:

а) навеска воды и все части калориметра в этих опытах остаются такими же, как и при определении W;

б) раствор достаточно разбавлен, и различием в теплоемкости раствора KCl и соли можно пренебречь;



в) все опыты проведены в близком интервале температур.

Мольная интегральная теплота растворения соли может быть вычислена из формулы (1):

$$Q = \frac{W \cdot \Delta t \cdot M}{m}.$$

Мольная теплота гидратации рассчитывается как разность мольных интегральных теплот растворения для безводной соли и для кристаллогидрата:

$$Q(\text{гидратации}) = Q(\text{р-ния б/в соли}) - Q(\text{р-ния кристаллогидрата})$$

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Мольная интегральная теплота растворения KCl

Температура, °C	Теплота растворения, Дж/моль
15	-18342
20	-17921
25	-17640
30	-17078

Таблица 2. Удельная теплоемкость растворов KCl, Дж/г-град при мольном отношении KCl/H<sub>2</sub>O = 0,0025

Температура, °C	15	20	25	30
Удельная теплоемкость	4,1046	4,1001	4,0982	4,0962

Таблица 3. Удельная теплоемкость растворов солей, полученных при нейтрализации

Наименование получ. солей	C, Дж/г-град
NH <sub>4</sub> Cl	4,056
CH <sub>3</sub> COONa	4,000
NaCl	3,897

Таблица 4. Удельная теплоемкость воды, Дж/г-град

15 °С	20 °С	25 °С	30 °С
4,1878	4,1811	4,1786	4,1761

Таблица 5. Плотность 5н растворов в г/см<sup>3</sup>

Наименование кислоты и щелочи	15 °/4 °	Поправка на 1 °С
НСl	1,080	0,0002
КОН	1,220	0,00033
NaOH	1,185	-
CH <sub>3</sub> COOH	1,037	0,0003
NH <sub>4</sub> OH	0,925	0,0002

Поправка прибавляется, если температура выше 15 °С.

### Литература

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. 1. ГосНТИ, хим.лит-ра, 1963. С.56-77.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. Госхимиздат, 1965. С.231, 235-238.
3. Практикум по физической химии / Под ред. проф. С.В.Горбачева. Госхимиздат, Высшая школа, 1963. С. 190-191.
4. Теоретическое и практическое руководство к лабораторным работам по физической химии. Ч. 1 / Под.ред. Б.П.Никольского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. С. 5-11, 54-75.
5. Практические работы по физической химии / Под.ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя. Госхимиздат, 1961. С. 27-32, 46-50, 52-54, 58-59.

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: понятие о равновесии, правило фаз Гиббса, использование его для анализа диаграмм фазовых равновесий. Понятия: фаза, компонент, число степеней свободы. Диаграмма состояния «температура-состав», построение ее по кривым охлаждения «температура-время». Различные типы диаграмм состояния. Термический анализ. Термопары.

Закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, устанавливаются правилом фаз, которое было выведено Гиббсом:

$$S = K + n - \Phi,$$

где: К - число компонентов; n - число внешних параметров, определяющих состояние системы; Φ - число фаз, находящихся в равновесии.

Физико-химический анализ основан на изучении зависимости между свойствами системы, ее составом и условиями существования.

Физико-химический анализ широко использует геометрические образы. Графическое изображение зависимости какого-либо свойства от состава системы называется диаграммой состояния.

Термический анализ является частным случаем физико-химического анализа и основан на изучении зависимости температуры от времени при равномерном охлаждении или нагревании системы.

### *Экспериментальная часть*

#### *Работа 1. Изучение кристаллизации легкоплавких систем*

Органические вещества обладают сравнительно низкими температурами плавления, и для таких систем термический анализ можно проводить с помощью термометра. Системы из органических веществ можно исследовать в обычных пробирках.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить смеси нафталина с дифениламином или азобензолом в пропорциях, указанных в таблицах 6, 7.

Таблица 6

№ смеси	Нафталин		Азобензол		Температура крист.	
	содержание, % мольн.	навеска, г.	содержание, % мольн.	навеска, г.	начало, (°C)	конец, (°C)
1	100	5,0	0	0		
2	80	3,69	20	1,31		
3	60	2,57	40	2,43		
4	55	2,31	45	2,63		
5	46,5	1,90	53,5	3,10		
6	40	1,60	60	3,40		
7	35	1,37	65	3,69		
8	20	0,75	80	4,25		
9	0	0	100	5,00		

Таблица 7

№ смеси	Нафталин		Дифениламин		Температура крист.	
	содержание, % мольн.	навеска, г.	содержание, % мольн.	навеска, г.	начало, (°C)	конец, (°C)
1	100	5,0	0	0		
2	75,9	3,52	24,1	1,48		
3	55,8	2,44	44,2	2,56		
4	32,45	1,33	67,55	3,67		
5	26,9	1,09	73,1	3,91		
6	6,0	0,23	94,0	4,77		
7	0	0	100	5,00		

2. Исследуемые смеси поместить в пробирки, пронумерованные в соответствии с порядковым номером смеси в таблице 6 и 7. Пробирки закрыть резиновыми пробками с вставленными в них термометрами и мешалками.

3. Пробирки со смесями погрузить в водяную баню с помощью специальных держателей. После того, как смесь расплавится, пробирку с расплавом поместить в воздушную баню (стеклянный стаканчик, закрытый корковой пробкой с отверстием для пробирки со смесью) и приступить к регистрации температуры смеси с течением времени. Для этого через каждые 30 сек надо записывать показания термометра при непрерывном перемешивании расплава металлической мешалкой. Перемешивание прекратить с началом кристаллизации. Если продолжать перемешивание во время кристаллизации, то выделяющиеся кристаллы вместе с захваченным жидким расплавом размазываются по стенкам пробирки, и термометр может оказаться в воздушном мешке, что приведет к неправильным его показаниям.

4. Запись хода температуры продолжать до полного окончания кристаллизации. Ориентировочно при охлаждении смеси 2 - 8 системы нафталин-азобензол опыт можно закончить при 40°C, а при охлаждении смеси 2 - 6 системы нафталин - дифениламин - при 30°C.

5. Результаты измерений температуры при охлаждении расплава различного состава свести в таблицу 8 и по этим данным построить кривые зависимости температуры смеси от времени охлаждения, в масштабе: 30 сек - 1 мм (ось абсцисс), 1 °C - 1 мм (ось ординат). См. рис. 2а.

Таблица 8

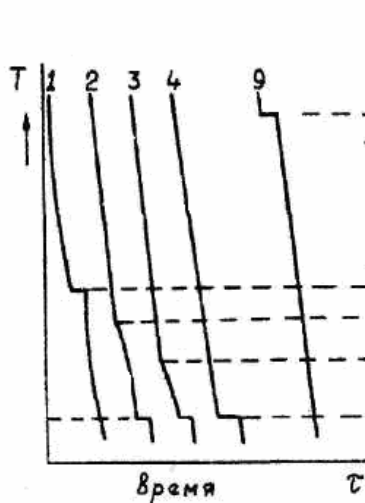
Время охлаждения	Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ) смеси состава								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

*Примечание: Таблица 8 является рабочей и при оформлении работы ее можно не приводить, поскольку информация, содержащаяся в ней, будет представлена графически на кривых охлаждения (рис. 2а).*

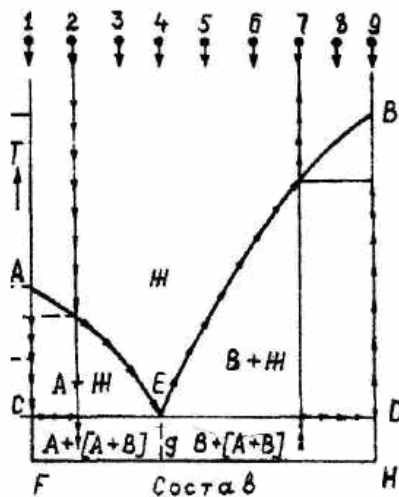
Температуры, соответствующие точкам излома кривых охлаждения, являются температурами начала и конца кристаллизации.

6. Температуры начала и конца кристаллизации расплава внести в таблицы 6 и 7.

7. На основании полученных данных построить диаграмму плавкости (рис 2б).



а



б

Рис.2.

а – Кривые охлаждения для смесей различного состава;

б – Диаграмма плавкости бинарной системы.

## ***Работа 2. Изучение кристаллизации бинарных систем, плавящихся при высокой температуре***

Измерение температуры осуществляется с помощью термопары. Возникающую ЭДС можно измерить потенциометром ЭПП-09.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовить смеси  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  в пропорциях, указанных в таблице 9.

Таблица 9

№ смеси	$\text{KNO}_3$ навеска, г	$\text{NaNO}_3$ навеска, г
1	10	.
2	8	2
3	6	4
4	5	5
5	4	6
6	2	8
7	-	10

2. Исследуемые смеси тщательно перемешать в ступке и насыпать в пробирки, пронумеровать в соответствии с порядковым номером смеси в таблице 9.

3. Содержимое каждой пробирки расплавить на газовой горелке и в расплав поместить термопару таким образом, чтобы спай не касался дна и стенок пробирки. Убрать газовую горелку и поместить пробирку в нагретый массивный металлический блок для равномерного охлаждения. Затем включить диаграммную ленту и записать кривую охлаждения до затвердевания расплава. После этого содержимое пробирки вновь расплавить, вынуть термопару из расплава и тщательно очистить от кристаллов соли, чтобы предыдущий расплав не загрязнял последующий.

4. По «площадкам» на кривых охлаждения чистых веществ определяют показания потенциометра при их кристаллизации, а по справочнику - истинные температуры плавления их. На основании полученных данных строят калибровочную кривую температура - деление диаграммной ленты самописца (рис.3).

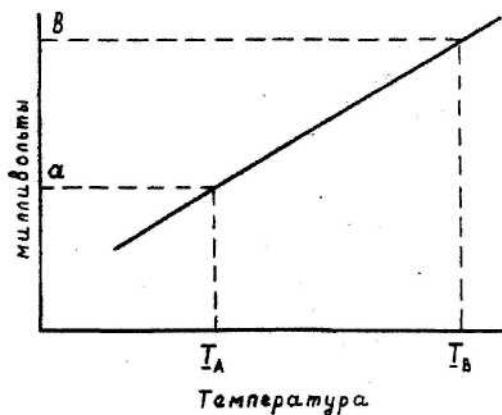


Рис. 3. Калибровочная кривая термопары

5. После этого на кривых охлаждения отметить точки, отвечающие кристаллизации сплава. Это будут горизонтальные или слегка наклонные площадки для процессов кристаллизации чистых веществ или эвтектики и перегибы на кривой при кристаллизации других смесей.

6. По полученным данным построить диаграмму состояния системы. По оси абсцисс откладывают состав сплавов, по оси ординат – температуру начала кристаллизации сплава (рис. 2б).

7. Пользуясь полученной диаграммой состояния системы, определить состав контрольной смеси.

### Литература

1. Киреев В.А. Курс физической химии. Госхимиздат, 1965
2. Практикум по физической химии / Под ред. проф. С.В.Горбачева. Госхимиздат, Высшая школа, 1963. С. 295-315.
3. Практические работы по физической химии / Под.ред. К.П.Мищенко, 1967.

### ПЕРЕГОНКА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: неограниченно смешивающиеся жидкости - идеальные растворы, закон Рауля, 1-й и 2-й законы Коновалова. Способы выражения состава растворов. Устройство рефрактометров и методика определения показателя преломления.

Состав жидкой смеси и равновесного с ней пара, как правило, не совпадает, а потому после образования даже небольшого количества пара состав жидкости изменяется. Для того, чтобы состав исходной смеси во время работы изменялся как можно меньше, жидкость доводится до кипения в сосуде, снабженном обратным холодильником. Это позволяет получить равновесную систему из кипящей жидкости и насыщенного пара без потери компонентов исходной смеси.

Проводя нагревание жидких смесей различного состава и отбирая от каждой из них "первый пар", можно после определения состава конденсатов построить диаграммы в координатах: 1) температура кипения - состав жидкости; 2) температура кипения - состав конденсата.

### ***Экспериментальная часть***

В заранее приготовленные сухие колбы, емкостью 20 мл, с притертыми пробками, наливают смесь 2 жидкостей в определенных соотношениях (по указанию преподавателя). Далее с помощью рефрактометра измеряют показатели преломления чистых жидкостей и приготовленных смесей и по полученным данным строят график зависимости показателя преломления от состава смеси. Состав смеси выражают в объемных процентах.

#### **Определение температуры кипения смесей различного состава.**

Прибор для определения температуры кипения смесей (рис.4) состоит из сосуда для кипячения (1), термометра (2), холодильника (3). Холодильник может вращаться на шлифе (4) таким образом, что при вертикальном положении он служит обратным холодильником, а при повороте вниз - используется для отбора дистиллята. Применение обратного холодильника и отбор лишь небольшого количества дистиллята позволяют избежать значительного изменения состава жидкости по сравнению с первоначальным.

Укрепив при помощи лапки на штативе сосуд для кипячения, наливают в него 10 - 15 мл исследуемой жидкости. Во избежание перегрева жидкости и для достижения равномерности кипения в сосуд помещают мелкие кусочки фарфоровых трубок или стеклянные капилляры. Затем в горлышко сосуда вставляют пробку с термометром так, чтобы шарик термометра был погружен в жидкость. Сосуд (1) соединяют с холодильником и начинают нагревать на соответствующей бане (водяной или глицериновой).



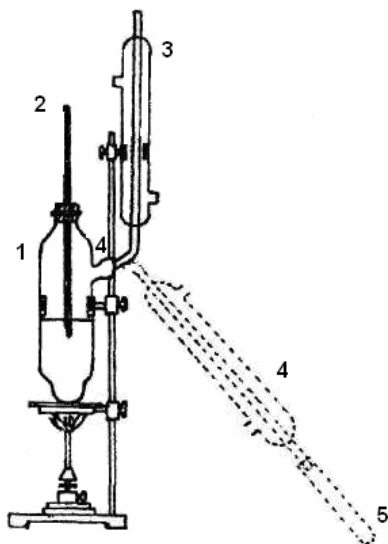


Рис. 4. Прибор для определения температуры кипения жидкости

После того как температура нагреваемой жидкости перестанет заметно изменяться, холодильнику придают положение (4) и в заранее приготовленную пробирку с притертой пробкой (5) отбирают несколько капель конденсата. Во избежание изменения состава пробы пробирку рекомендуется поместить в тающий лед или холодную воду (ни в коем случае не держать в руках).

Затем холодильник вновь ставят в вертикальное положение и продолжают кипятить 2-3 мин, при этом температура не должна отличаться от температуры до взятия пробы более, чем на  $1^{\circ}$ .

Если же температура кипения изменится при отборе пробы, следует учесть это при построении диаграммы, т.е. использовать среднее значение температуры кипения данного состава пробы.

Нагревание прекращают, сосуд снимают с лапки и содержимое выливают в специальную колбу для органических остатков.

Такой же опыт проводят с остальными смесями и чистыми компонентами (в последнем случае термометр рекомендуется помещать в паровую фазу). Перед каждым опытом кусочки фарфора заменяют новыми, а сосуд и холодильник ополаскивают исследуемым раствором.

Содержимое компонентов в отобранных пробах, т.е. состав пара над кипящей жидкостью для всех приготовленных смесей, определяют,

используя показатель преломления конденсата и график зависимости показателя преломления жидкости от состава.

Все измерения показателя преломления проводят по возможности быстро, причем перед каждым измерением необходимо тщательно удалить при помощи фильтровальной бумаги предыдущую пробу. Температура, при которой измеряются показатели преломления смесей и конденсатов, должна быть одинаковой. Экспериментальные данные заносят в таблицу.

Таблица 10

Состав смеси		Температура кипения			Показатель преломления		Состав пара	
мольн. %, А	объемн. %, А	до отбора пробы	после отбора пробы	средняя	жидк. смеси	сконденсирован. пара	объемн. %, А	мольн. %, А

Затем строят диаграмму в координатах температура - состав. Состав указывают в мольных процентах.

Для перевода объемных процентов в мольные нужно найти число молей каждого компонента  $n_1 = \frac{v_1}{V_1}$ , где  $v_1$  - объемная доля компонента в

растворе, а  $V = \frac{M}{d}$  - молекулярный объем этого компонента в чистом виде ( $M$  - молекулярный вес,  $d$  - плотность, г/см<sup>3</sup>). Мольную долю компонента находят по уравнению:

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{v_B}{V_B}}{\frac{v_A}{V_A} + \frac{v_B}{V_B}} = \frac{v_B \cdot V_A}{v_A \cdot V_B + v_B \cdot V_A}$$

#### Литература

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. 1. ГосНТИ, хим.лит-ра, 1963. С.185-198.
2. Практические работы по физической химии / Под.ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя. Госхимиздат, 1967. С. 102-112.
3. Воробьев Н.К. и др. Практикум по физической химии. 1964.

## КРИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: теория разбавленных растворов. Закон Рауля. Повышение точки кипения и понижение точки замерзания раствора (диаграммы Р-Т для растворов различной концентрации). Криоскопическая и эбулиоскопическая константы. Криоскопический и эбулиоскопический методы измерения молекулярного веса растворенного вещества. Изотонический коэффициент.

Количественная связь между понижением температуры замерзания раствора и его концентрацией лежит в основе некоторых методов исследования растворов, в частности, определения молекулярного веса растворенного вещества в разбавленном растворе или его активности в более концентрированном растворе. Метод, в основу которого положено определение температуры замерзания растворов, называется криоскопией.

### *Определение молекулярного веса неэлектролита*

Молекулярный вес растворенного вещества (М) связан с понижением температуры замерзания ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) растворителя уравнением:

$$M = \frac{K \cdot g_1 \cdot 1000}{g_2 \cdot \Delta T_{\text{зам}}}, \quad (3)$$

где  $g_1$  - вес растворенного вещества в граммах;  $g_2$  - вес растворителя в граммах; К - криоскопическая константа растворителя или мольное понижение температуры замерзания.

### *Определение коэффициента активности неэлектролита в растворе*

По понижению температуры замерзания можно определить коэффициент активности растворенного вещества. Коэффициент активности находят по уравнению (4):

$$-\ln \gamma = \int_0^m \frac{j}{m} dm + j, \quad (4)$$

где  $j$  - относительное, по сравнению с идеальным раствором понижение температуры замерзания.

$$j = 1 - \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{m \cdot K} \quad (5)$$

$m = \frac{1000}{M}$ , где  $M$  - молекулярная масса растворенного вещества;  $\gamma$ -

молярный коэффициент активности растворенного вещества ( $\gamma = \frac{\alpha}{m}$ )

### ***Определение коэффициента активности электролита в растворе и степени электролитической диссоциации***

В растворах электролитов общее число частиц увеличивается вследствие диссоциации растворенного вещества на ионы. Поэтому понижение температуры замерзания для электролитов больше, чем для растворов неэлектролитов той же молярности. В этом случае зависимость между понижением температуры замерзания раствора ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) и концентрацией растворенного вещества ( $m$ ) выражается уравнением:

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot m = i \cdot K \cdot \frac{g_1 \cdot 1000}{g_2 \cdot M}, \quad (6)$$

где  $i$  – изотонический коэффициент.

Для электролитов:

$$i = 1 + (\nu - 1) \cdot \alpha, \quad (7)$$

где  $\alpha$ - степень диссоциации;  $\nu$ - число ионов, которые образуются при электролитической диссоциации одной молекулы растворенного вещества.

Если растворенное вещество является электролитом, распадающимся на 2 иона, то коэффициент активности можно определить по уравнениям (8) и (9):

$$\lg \gamma = -3j \quad (8)$$

$$j = 1 - \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{2 \cdot k \cdot m} \quad (9)$$

### ***Экспериментальная часть***

#### ***Описание прибора для криоскопических определений***

Для криоскопических определений применяют прибор, схема которого изображена на рис. 5. Основной частью прибора является стеклянная широкогорлая пробирка (1) для растворителя. Пробирка закрывается корковой пробкой, в которую вставлен термометр Бекмана (3) так, чтобы стенки его не касались стенки пробирки. В другое отверстие вставляется

мешалка (4). При помощи резиновой прокладки пробирка с веществом помещается в воздушную стеклянную пробирку (2) (необходимую для равномерного охлаждения раствора), которая погружается в толстостенный стакан (5), наполненный охлаждающей смесью (лед + соль). Внутри толстостенного стакана установлены мешалка (4) и термометр (6).

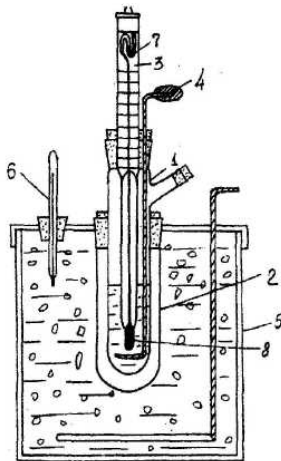


Рис. 5. Криостат  
*Метастатический термометр Бекмана*

При криоскопических исследованиях измерение температуры замерзания следует производить с возможно большей точностью, так как обычно понижения температуры незначительны. Поэтому пользуются метастатическим термометром Бекмана, позволяющим наблюдать изменения температуры до  $0,002^{\circ}\text{C}$ . Наличие запасного резервуара (7, рис. 5) позволяет менять количество ртути в основном, нижнем резервуаре (8, рис. 5) и благодаря этому значительно расширить диапазон измеряемых температур.

Установка термометра. Термометр устанавливается по температуре замерзания растворителя, которая является самой высокой температурой измерения. В силу этого термометр предварительно "настраивают" по температуре замерзания растворителя, регулируя количество ртути таким образом, чтобы при этой температуре ртутный столбик находился в верхней части шкалы (между 3 и 5 делениями). Для этого в отдельном стакане готовят смесь воды со льдом (если работают с водными растворами) или охлажденную до  $5-5,5^{\circ}\text{C}$  воду (при работе с растворами бензола) и погружают в этот стакан термометр Бекмана и обычный

термометр, с ценой деления  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Через несколько минут наблюдают положение мениска ртутного столбика в термометре Бекмана. Если при температуре замерзания растворителя мениск ртути остановился ниже третьего деления шкалы, то ртуть добавляют, переливая ее из верхнего резервуара.

Для этого вынимают термометр из стакана и подогревают нижний резервуар термометра рукой до тех пор, пока ртуть в виде маленькой капли не выступит в верхней части запасного резервуара. Затем переворачивают термометр, при этом ртуть в верхнем запасном резервуаре соединяется с выступающей из капилляра каплей. После этого возвращают осторожно термометр в прежнее положение и погружают в стакан с водой, имеющий температуру на  $1,5 - 2^{\circ}\text{C}$  выше температуры замерзания растворителя. При этом необходимо следить, чтобы ртуть в верхней части резервуара не оторвалась от ртутного столбика шкалы. Через несколько минут вынимают термометр и энергичным, но аккуратным встряхиванием удаляют излишек ртути, который переходит в верхний, запасной резервуар. Затем термометр погружают в жидкость, температура которой равна температуре замерзания чистого растворителя, и проверяют правильность установки.

После установки термометр протирают фильтровальной бумагой и используют в дальнейшей работе. Обращаться с установленным термометром следует исключительно осторожно, его нельзя переворачивать, встряхивать, класть на стол, брать руками за нижний резервуар и т.п. с тем, чтобы избежать отрыва капли ртути, выступающей в верхней части запасного резервуара.

### ***Работа 1. Определение молекулярного веса неэлектролита***

В стакане готовят охлаждающую смесь из толченого льда, или снега с солью при измерениях в водных растворах, или из снега и воды, если в качестве растворителя используется бензол. Температура охлаждающей смеси контролируется обычным термометром и должна быть на  $8 - 10^{\circ}\text{C}$  ниже температуры замерзания растворителя, но не больше, так как в противном случае получается излишне быстрое охлаждение исследуемого раствора, что приводит к неправильному определению  $T_{\text{зам}}$ . Охлаждающая смесь в стакане должна быть в таком количестве, чтобы уровень жидкости в пробирке после сборки прибора был ниже уровня охлаждающей смеси. Это необходимо для равномерного охлаждения пробирки.

В пробирку с помощью пипетки вносят 50 мл растворителя (бензол и другие ядовитые жидкости набираются в пипетку грушей), вставляют мешалку и термометр Бекмана, опускают ее в широкую пробирку и ставят в стакан, наполненный охлаждающей смесью.

Жидкость в пробирке все время перемешивают, наблюдая за ртутным столбиком. Ртуть в капилляре обычно опускается ниже температуры замерзания вследствие переохлаждения, а затем, с началом кристаллизации растворителя, поднимается вверх и держится на одном уровне (остается постоянной) в результате выделения скрытой теплоты кристаллизации. Наивысшая достигнутая температура, остающаяся некоторое время постоянной, и есть истинная температура замерзания, при которой жидкая и твердая фазы находятся в равновесии. Не следует сильно переохлаждать жидкость (для чистого растворителя допустимо на  $0,5 - 1,0^{\circ}\text{C}$ ), так как это приводит к выделению большого количества кристаллов и дает ошибки в определениях.

В том случае, если температура понизилась более, чем на  $1 - 1,5^{\circ}\text{C}$  ниже температуры замерзания растворителя, необходимо ввести в растворитель кристаллик чистого растворителя.

Для этого небольшую пробирку с чистым растворителем помещают в охладительную смесь, а получив кристаллик растворителя, переносят его при помощи стеклянной палочки в пробирку. Затем начинают энергичное перемешивание, отмечают максимальную температуру, достигнутую после переохлаждения.

Определив температуру замерзания чистого растворителя  $T_{\text{зам}}$ , повторяют измерения до тех пор, пока полученные отсчеты не будут совпадать с точностью  $0,002 - 0,003^{\circ}\text{C}$ . Средний результат 4 - 5 измерений и будет температурой замерзания. При повторных измерениях, вынув из прибора пробирку с термометром Бекмана, расплавляют образовавшиеся кристаллы погружением в стакан с водой, температура которой на  $3 - 4^{\circ}$  выше комнатной, после чего снова повторяют определение  $T_{\text{зам}}$ . Ни в коем случае не следует вынимать термометр Бекмана из пробирки до расплавления твердой фазы, так как в противном случае из-за примерзания нижнего шарика термометра к стенке пробирки термометр может быть поврежден.

После определения температуры замерзания чистого растворителя приступают к определению температуры замерзания раствора. На аналитических весах взвешивают бюкс с исследуемым веществом с точностью до  $0,0001 \text{ г}$ , а затем отсыпают часть вещества в пробирку и снова взвешивают. Количество введенного вещества определяют по разности бюкса до и после всыпания вещества в пробирку. Навеска вещества берется на более  $0,2 - 0,3 \text{ гр}$ .

После введения анализируемого вещества необходимо проверить отсутствие кристалликов вещества на стенках пробирки или термометра. Затем приступают к измерению температуры замерзания раствора  $T_{\text{зам}}$ . Как и в случае замерзания растворителя, температуру замерзания раствора

определяют по максимальному поднятию уровня ртути после переохлаждения. Температуру кристаллизации раствора определяют 3 - 4 раза и из полученных данных рассчитывают среднюю температуру кристаллизации раствора, а также разность средних температур кристаллизации растворителя и раствора. Если требуется определить  $T_{\text{зам}}$  растворов нескольких концентраций, повторяют определение, вводя каждый раз новую порцию вещества, т.е. постоянно увеличивая концентрацию раствора. Понижение температуры замерзания для раствора наибольшей концентрации не должно превышать  $0,7 - 1,0^\circ$ .

Полученные данные подставляют в формулу (3) и вычисляют молекулярный вес. Затем строят график молекулярный вес - концентрация и, экстраполируя на нуль концентрации, находят значение молекулярного веса при бесконечном разбавлении (рис. 6).

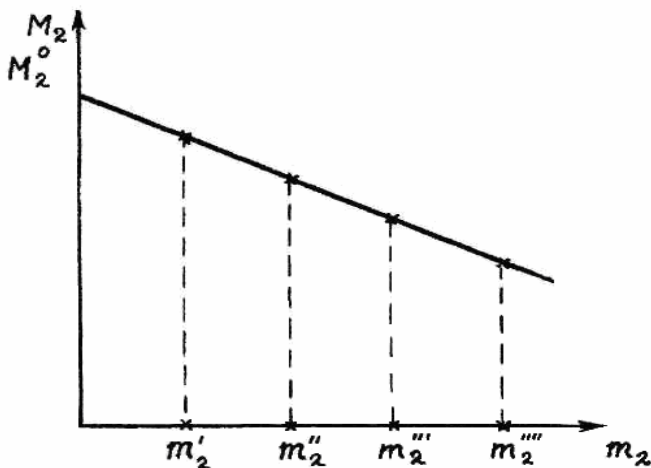


Рис. 6. Экстраполяция значений молекулярного веса растворенного вещества на нулевое значение концентрации:

$m_2$  - моляльность раствора;  $M_2$  - величина кажущегося молекулярного веса;  $M_2^0$  - истинное значение молекулярного веса.

На основании полученных данных рассчитать коэффициент активности растворенного вещества. Результаты измерений и расчетов записываются в таблицу 11.

Растворитель

Количество растворителя	мл,	гр
Вес бюкса с веществом	гр	
Вес бюкса после насыпания вещества		гр
Вес вещества		



Таблица 11

№№ опы- тов	Темпера- тура кристал- лизации	Средняя температура кристал- лизации	Понижение температуры кристал- лизации	Молекулярный вес растворен- ного вещества измерен.	Коэффи- циент актив- ности
1.					
2.					
3.					
4.					
1.					
2.					
3.					
4.					

**Работа 2. Определение коэффициента активности и степени диссоциации электролита в растворе**

Определение понижения температуры замерзания проводят так же, как и в работе 1. Затем рассчитывают величину коэффициента активности электролита по формулам (8) и (9) и степень электрической диссоциации по формулам (6) и (7). Рассчитанные данные сравниваются с табличными.

**Литература**

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. 1. ГосНТИ, хим.лит-ра, 1963. С.233-237.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. Госхимиздат, 1965. С.348-357, 369-373.
3. Практикум по физической химии / Под ред. проф. С.В.Горбачева. Госхимиздат, Высшая школа, 1963. С.250.
4. Теоретическое и практическое руководство к лабораторным работам по физической химии. Ч. 1 / Под.ред. Б.П.Никольского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. С. 146.

**Оглавление**

Калориметрические измерения.....	стр. 2
Термический анализ двухкомпонентных систем.....	10
Перегонка бинарных смесей.....	15
Криоскопический метод и его применение.....	19